

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-221234

(43)Date of publication of application : 05.08.2003

(51)Int.Cl.

C01G 51/00

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 2002-290015

(71)Applicant : NIPPON CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 02.10.2002

(72)Inventor : YONEKAWA FUMIHIRO

OTA HIROKUNI

YAMAZAKI NOBUYUKI

(30)Priority

Priority number : 2001357295 Priority date : 22.11.2001 Priority country : JP

(54) LITHIUM-COBALT COMPOSITE OXIDE, METHOD OF MANUFACTURING IT, CATHODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium-cobalt composite oxide having excellent properties as a battery, especially as to a load, a cycling use and a safety, when used as a cathode active material for a lithium secondary battery.

SOLUTION: The lithium-cobalt composite oxide is prepared by dry-mixing a composite oxide represented by the general formula: $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{2-a}$ [wherein, Me is one or more metal elements selected from V, Cu, Zr, Zn, Mg, Al and Fe; $0.9 \leq x \leq 1.1$; $0 \leq y \leq 0.01$; $-0.1 \leq a \leq 0.1$.] and one or more metal oxides selected from Mg, Ti and Zr and heating at $200-700^\circ \text{C}$ to bond the metal oxide on the surface of particles of the composite oxide.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-221234

(P2003-221234A)

(43) 公開日 平成15年8月5日 (2003.8.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 1 G 51/00		C 0 1 G 51/00	A 4 G 0 4 8
			B 5 H 0 2 9
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 5 0
4/58		4/58	
10/40		10/40	Z
		審査請求 未請求 請求項の数 7	O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2002-290015 (P2002-290015)
(22) 出願日 平成14年10月2日 (2002. 10. 2)
(31) 優先権主張番号 特願2001-357295 (P2001-357295)
(32) 優先日 平成13年11月22日 (2001. 11. 22)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000230593
日本化学工業株式会社
東京都江東区亀戸9丁目11番1号
(72) 発明者 米川 文広
東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社電材研究部内
(72) 発明者 太田 洋邦
東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社電材研究部内
(72) 発明者 山崎 信幸
東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社電材研究部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムコバルト系複合酸化物、その製造方法、リチウム二次電池正極活物質及びリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウム二次電池の正極活物質として用いたときに、電池性能、特に負荷特性、サイクル特性及び安全性が優れたリチウムコバルト系複合酸化物を提供すること。

【解決手段】 本発明に係るリチウムコバルト系複合酸化物は、一般式： $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_2$ (Meは、V、Cu、Zr、Zn、Mg、Al又はFeから選ばれる1種又は2種以上の金属元素を表す。xは、 $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、yは $0 \leq y \leq 0.01$ 、aは $-0.1 \leq a \leq 0.1$ の値をとる。) で表される複合酸化物と、Mg、Ti又はZrから選ばれる少なくとも1種以上の金属酸化物とを乾式混合し、 $200 \sim 700^\circ\text{C}$ で加熱処理して前記複合酸化物の粒子表面に前記金属酸化物を付着させてなることを特徴とするリチウムコバルト系複合酸化物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式； $Li_xCo_{1-y}Me_yO_2$ （ Me は、 V 、 Cu 、 Zr 、 Zn 、 Mg 、 Al 又は Fe から選ばれる1種又は2種以上の金属元素を表す。 x は、 $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 y は $0 \leq y \leq 0.01$ 、 a は $-0.1 \leq a \leq 0.1$ の値をとる。）で表される複合酸化物と、 Mg 、 Ti 又は Zr から選ばれる少なくとも1種以上の金属酸化物とを乾式混合し、 $200 \sim 700^\circ C$ で加熱処理して前記複合酸化物の粒子表面に前記金属酸化物を付着させてなることを特徴とするリチウムコバルト系複合酸化物。

【請求項2】 前記金属酸化物の付着量が $0.05 \sim 1$ 重量％である請求項1記載のリチウムコバルト系複合酸化物。

【請求項3】 BET 比表面積が $0.1 \sim 2.0 m^2/g$ である請求項1又は2記載のリチウムコバルト系複合酸化物。

【請求項4】 下記の第一～第二工程を含むことを特徴とするリチウムコバルト系複合酸化物の製造方法。

第一工程；一般式； $Li_xCo_{1-y}Me_yO_2$ （ Me は、 V 、 Cu 、 Zr 、 Zn 、 Mg 、 Al 又は Fe から選ばれる1種又は2種以上の金属元素を表す。 x は、 $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 y は $0 \leq y \leq 0.01$ 、 a は $-0.1 \leq a \leq 0.1$ の値をとる。）で表される複合酸化物と、 Mg 、 Ti 又は Zr から選ばれる少なくとも1種以上の金属酸化物とを乾式混合し前記複合酸化物の粒子表面に前記金属酸化物の粒子を付着させる工程。

第二工程；第一工程で得られる金属酸化物を付着させた複合酸化物を $200 \sim 700^\circ C$ で加熱処理してリチウムコバルト系複合酸化物を得る工程。

【請求項5】 前記第一工程で用いる金属酸化物は、平均粒径 $1.0 \mu m$ 以下である請求項4記載のリチウムコバルト系複合酸化物の製造方法。

【請求項6】 請求項1乃至3のいずれか1項記載のリチウムコバルト系複合酸化物を含むことを特徴とするリチウム二次電池正極活物質。

【請求項7】 請求項6記載のリチウム二次電池正極活物質を用いることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】 本発明は、リチウム二次電池の正極活物質として有用なリチウムコバルト系複合酸化物、その製造方法、これを含有するリチウム二次電池正極活物質及び、特に負荷特性、サイクル特性及び安全性に優れたリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、家庭電器においてポータブル化、コードレス化が急速に進むに従い、ラップトップ型パソコン、携帯電話、ビデオカメラ等の小型電子機器の電源としてリチウムイオン二次電池が実用化されている。こ

のリチウムイオン二次電池については、1980年に水島等によりコバルト酸リチウムがリチウムイオン二次電池の正極活物質として有用であるとの報告（非特許文献1参照。）がなされて以来、リチウム系複合酸化物に関する研究開発が活発に進められており、これまで多くの提案がなされている。

【0003】 従来、正極活物質の高エネルギー密度化を図る技術としては、例えばコバルト酸リチウムの組成を Li_xCoO_2 （但し、 $1.05 \leq x \leq 1.3$ ）とすることによりリチウムリッチにしたもの（特許文献1参照。）、逆に Li_xCoO_2 （但し $0 < x \leq 1$ ）とすることによってコバルトリッチにしたもの（特許文献2参照。）、 Mn 、 W 、 Ni 、 La などの金属イオンをドーピングさせたもの（例えば、特許文献3、特許文献4及び特許文献5参照。）、コバルト酸リチウム中の残留 Li_2CO_3 を10重量％以下とするもの（特許文献6参照。）、 Li_xCoO_2 （但し、 $0 < x \leq 1.25$ ）で表され、かつ電子スピン共鳴装置による $g = 2.15$ におけるスピン濃度が 1×10^{18} 個/g以下とするもの（特許文献7参照。）などが提案されている。

【0004】 また、コバルト酸リチウム系正極活物質の物理的特徴として粒子径を要件とするものとしては、例えば $LiCoO_2$ の平均粒子径 $10 \sim 150 \mu m$ （特許文献8参照。）、一次粒子の平均粒径 $0.5 \mu m$ 以下（特許文献9参照。）、平均粒子径が $2 \sim 10 \mu m$ 、粒度分布 $D(25\%) 0.5 \sim 10 \mu m$ 、 $D(50\%) 2 \sim 10 \mu m$ 、 $D(75\%) 3.5 \sim 30 \mu m$ （特許文献10参照。）、10％累積粒子径 $3 \sim 15 \mu m$ 、50％累積粒子径 $8 \sim 35 \mu m$ 、90％累積粒子径 $30 \sim 80 \mu m$ の粒度分布（特許文献11参照。）、平均粒子径 $2 \sim 9 \mu m$ 、そのうち $1 \sim 9 \mu m$ が全体積の60％以上（特許文献12参照。）等のものが提案されている。

【0005】 また、特許文献13（特開平8-236114号公報）には、リチウム遷移金属複合酸化物を活物質とする正極を備えるリチウム二次電池において、前記正極の表面が BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 As_2O_3 又はこれらの2種以上の混合物からなる被覆が形成されたものを正極とするリチウム二次電池が提案されている。しかしながら、特許文献13（特開平8-236114号公報）は、リチウム遷移金属複合酸化物、導電剤、結着剤とを混合した正極合剤を加熱処理して得られる正極を前記金属酸化物で被覆処理するものであり、正極活物質自体を被覆処理したものではない。

【0006】 また、特許文献14（特開平11-16566号公報）には、正極活物質の周りにスパッタ法、無電解めっき法、或いは、機械的な混合により融合させて Ti 、 Al 、 Sn 、 Bi 、 Cu 、 Si 、 Ga 、 W 、 Zr 、 B 、 Mo から選ばれる少なくとも1種を含む金属及びまたはこれらの複数個の組み合わせにより得られる金

属間化合物、及びまたは酸化物を被覆したものを正極活物質として用いた電池が提案されている。しかしながら、特許文献14（特開平11-16566号公報）の機械的な混合により熔融させて得られるものを正極活物質として用いたリチウム二次電池に至っても、未だ十分に満足できる負荷特性、サイクル特性、更には安全性を実現することができない。

【0007】

【特許文献1】特開平3-127454号公報

【特許文献2】特開平3-134969号公報

【特許文献3】特開平3-201368号公報

【特許文献4】特開平4-328277号公報

【特許文献5】特開平4-319259号公報

【特許文献6】特開平4-56064号公報

【特許文献7】特開2000-12022号公報

【特許文献8】特開平1-304664号公報

【特許文献9】特開平4-33260号公報

【特許文献10】特開平5-94822号公報

【特許文献11】特開平5-151998号公報

【特許文献12】特開平6-243897号公報

【特許文献13】特開平8-236114号公報

【特許文献14】特開平11-16566号公報

【非特許文献1】水島ら、「マテリアル リサーチブレティン」、1980年、vol. 15, p 783-789

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、リチウム二次電池の正極活物質として用いたときに、特に負荷特性、サイクル特性、更には安全性に優れたリチウム二次電池の正極活物質として有用なリチウムコバルト系複合酸化物、その製造方法、これを含む正極活物質および該正極活物質を用いるリチウム二次電池を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意研究を重ねた結果、コバルト酸リチウム又はコバルト酸リチウムのコバルトの一部を特定の金属元素で特定量置換した複合酸化物と、Mg、Ti又はZrから選ばれる少なくとも1種以上の金属酸化物とを乾式混合し、特定の温度範囲で加熱処理することにより前記複合酸化物の粒子表面に前記金属酸化物を密着性よく付着せしめたリチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム二次電池は、特に、負荷特性、サイクル特性、更には安全性に優れたものとなることを見出し本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明の第1の発明は、一般式； $Li_xCo_{1-y}Me_yO_{2-x}$ （Meは、V、Cu、Zr、Zn、Mg、Al又はFeから選ばれる1種又は2種以上の金属元素を表す。xは、 $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、yは $0 \leq y \leq 0.01$ 、aは $-0.1 \leq a \leq 0.1$ の値をとる。）で表される複合酸化物と、Mg、Ti又はZrか

ら選ばれる少なくとも1種以上の金属酸化物とを乾式混合し、 $200 \sim 700^\circ\text{C}$ で加熱処理して前記複合酸化物の粒子表面に前記金属酸化物を付着させてなることを特徴とするリチウムコバルト系複合酸化物を提供するものである。また、前記金属酸化物の付着量が $0.05 \sim 1$ 重量%であることが好ましく、また、前記リチウムコバルト系複合酸化物はBET比表面積が $0.1 \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが特に好ましい。

【0011】また、本発明の第2の発明は、下記の第一～第二工程を含むことを特徴とするリチウムコバルト系複合酸化物の製造方法を提供するものである。

第一工程；一般式； $Li_xCo_{1-y}Me_yO_{2-x}$ （Meは、V、Cu、Zr、Zn、Mg、Al又はFeから選ばれる1種又は2種以上の金属元素を表す。xは、 $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、yは $0 \leq y \leq 0.01$ 、aは $-0.1 \leq a \leq 0.1$ の値をとる。）で表される複合酸化物と、Mg、Ti又はZrから選ばれる少なくとも1種以上の金属酸化物とを乾式混合し前記複合酸化物の粒子表面に前記金属酸化物の粒子を付着させる工程。

第二工程；第一工程で得られる金属酸化物を付着させた複合酸化物を $200 \sim 700^\circ\text{C}$ で加熱処理してリチウムコバルト系複合酸化物を得る工程。また、前記第一工程で用いる金属酸化物が平均粒径が $1.0 \mu\text{m}$ 以下のものを用いることが好ましい。

【0012】また、本発明の第3の発明は、前記リチウムコバルト系複合酸化物を含むことを特徴とするリチウム二次電池正極活物質を提供するものである。

【0013】また、本発明の第4の発明は、前記リチウム二次電池正極活物質を用いることを特徴とするリチウム二次電池を提供するものである。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に係るリチウムコバルト系複合酸化物は、一般式； $Li_xCo_{1-y}Me_yO_{2-x}$ （Meは、V、Cu、Zr、Zn、Mg、Al又はFeから選ばれる1種又は2種以上の金属元素を表す。xは、 $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、yは $0 \leq y \leq 0.01$ 、aは $-0.1 \leq a \leq 0.1$ の値をとる。）で表される複合酸化物と、Mg、Ti又はZrから選ばれる少なくとも1種以上の金属酸化物とを乾式混合し、特定の温度範囲で加熱処理して前記複合酸化物の粒子表面に前記金属酸化物を密着性よく付着させたものであり、本発明に係るリチウムコバルト系複合酸化物は、前記複合酸化物と金属酸化物とを機械的な混合により単に複合酸化物の粒子表面に金属酸化物を付着させたものとは異なるものである。即ち、機械的な混合による複合酸化物の粒子表面への金属酸化物粒子の付着は、複合酸化物の粒子表面と金属酸化物粒子とが静電気により脆い弱い結合で接触面積が小さい状態で付着しているのに対して、本発明のリチウムコバルト系複合酸化物は、複合酸化物と金属酸化物とを機械的に乾式混合し、

静電気により複合酸化物の粒子表面に金属酸化物粒子を一旦付着させ、更にこのものを特定の温度範囲で加熱処理して、微細な金属酸化物を複合酸化物の粒子表面に密着性よく付着せしめたものであり、このため、本発明のリチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池は、特に優れた負荷特性、サイクル特性及び安全性を得ることができる。

【0015】本発明において、前記加熱処理温度は、200～700℃、好ましくは300～600℃であり、本発明においてこの温度範囲で加熱処理することにより複合酸化物の粒子表面に金属酸化物をより密着させて付着させることができる。即ち、この加熱処理により、金属酸化物の粒子表面のエネルギーが低下し、該金属酸化物の粒子表面がなめらかになることで複合酸化物粒子と金属酸化物粒子とがより接近しやすくなって密着性が高まるものと考えられる。このことは、加熱処理する前に比べて、加熱処理後のものは、BET比表面積が減少していることから確認することができる。

【0016】本発明のリチウムコバルト系複合酸化物において、複合酸化物の粒子表面とは、一次粒子或いは一次粒子が集合した凝集粒子の表面をも包含するものである。

【0017】また、本発明のリチウムコバルト系複合酸化物において、前記複合酸化物は、一般式； $Li_xCo_{1-x}Me_yO_z$ で表される。即ち、一般式(1)； Li_xCoO_z (以下、「①の複合酸化物」と呼ぶ)又は一般式(2)； $Li_xCo_{1-x}Me_yO_z$ (以下、「②の複合酸化物」と呼ぶ)で示されるものである。

【0018】前記①の複合酸化物において、リチウム原子の量を示す式中のxの値は、0.9～1.1、好ましくは0.95～1.05である。また、該複合酸化物の酸素原子の量を示す式中のaの値は-0.1～0.1、好ましくは-0.05～0.05である。

【0019】また、前記②の複合酸化物は、前記①の複合酸化物のコバルト原子の一部を他の金属元素で置換した複合酸化物である。なお、本発明において、前記②の複合酸化物の製造過程で不可逆的にLiサイトに下記の他の金属元素が置換されたものであってもよい。この式中のMeは、V、Cu、Zr、Zn、Mg、Al又はFeから選ばれる1種又は2種以上の金属元素を表し、これらの金属原子の量を示す式中のyの値は、0より大きく0.01以下、好ましくは0.001～0.005である。また、前記②の複合酸化物において、リチウム原子の量を示す式中のxの値は、0.9～1.1、好ましくは0.95～1.05である。また、該複合酸化物の酸素原子の量を示す式中のaの値は-0.1～0.1、好ましくは-0.05～0.05である。

【0020】本発明において、前記②の複合酸化物の粒子表面に前記金属酸化物を付着させたリチウムコバルト

系複合酸化物をリチウム二次電池の正極活物質として用いることにより、前記①の複合酸化物の粒子表面に前記金属酸化物を付着させたリチウムコバルト系複合酸化物を用いたものと比べ、更に、リチウム二次電池の負荷特性、サイクル特性又は安全性を向上させることができる。

【0021】前記①の複合酸化物及び②の複合酸化物の物性としては特に制限はないが、レーザー回折法により求められる平均粒径が1～20μm、好ましくは1～15μm、特に好ましくは2～10μmである。

【0022】平均粒径が上記範囲であることに加え、更に、平均粒子径0.1～2.5μmの一次粒子が集合してなる平均粒子径1.0～20μmの一次粒子集合体であると、得られるリチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質として用いるときに、Liの脱挿入が速やかに行われるため好ましい。さらに、上記一次集合体は全体積の70%以上、好ましくは80%以上が粒径1～20μmであると、得られるリチウムコバルト系複合酸化物の均一な厚さの塗膜の形成が可能となるためより望ましい。また、前記①の複合酸化物及び②の複合酸化物のBET比表面積は0.1～2m²/g、好ましくは0.2～1.5m²/g、特に好ましくは0.3～1.0m²/gである。BET比表面積が該範囲内にあると、得られるリチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム二次電池の安全性が良好であるため好ましい。

【0023】前記①の複合酸化物及び②の複合酸化物に付着させる金属酸化物粒子は、Mg、Ti又はZrのから選ばれる少なくとも1種以上の金属酸化物であり、具体的には、MgO、TiO₂又はZrO₂である。前記①の複合酸化物及び②の複合酸化物の粒子表面に付着させる金属酸化物の量は、0.05～1重量%、好ましくは0.1～0.5重量%であることが好ましい。この理由は、0.05重量%未満では、複合酸化物の粒子表面に存在する金属酸化物による相対的な被覆面積が不足することから、これを正極活物質として用いたリチウム二次電池は好ましい負荷特性、サイクル特性又は安全性が得られない傾向があり、一方、1重量%を超えても、本発明にかかる上記効果も飽和するだけで、逆に重量当たりの放電容量が減少するため好ましくない。前記①の複合酸化物及び②の複合酸化物に付着した金属酸化物の粒径は、電子顕微鏡写真から求められる粒径が1μm以下、好ましくは0.005～1μm、特に好ましくは0.01～0.25μmである。

【0024】本発明にかかるリチウムコバルト系複合酸化物の他の物性としては、BET比表面積が0.1～2.0m²/g、好ましくは0.1～1.0m²/gである。BET比表面積が該範囲内にあると、安全性が更に向上するため好ましい。

【0025】次いで、本発明にかかる上記物性を有する

リチウムコバルト系複合酸化物の製造方法について説明する。本発明のリチウムコバルト系複合酸化物は、下記の第一～第二工程を実施することにより製造することができる。第一工程；前記①の複合酸化物又は②の複合酸化物と、Mg、Ti又はZrから選ばれる少なくとも1種以上の金属酸化物とを乾式混合し前記①の複合酸化物又は②の複合酸化物の粒子表面に前記金属酸化物の粒子を付着させる工程。第二工程；第一工程で得られる前記①の複合酸化物又は②の複合酸化物粒子表面に前記金属酸化物を付着させたものを200～700℃で加熱処理してリチウムコバルト系複合酸化物を得る工程。

【0026】第一工程で用いる原料の①の複合酸化物及び②の複合酸化物の物性としては特に制限はないが、レーザー回折法により求められる平均粒径が1～20 μm 、好ましくは1～15 μm 、特に好ましくは2～10 μm であり、平均粒径が前記範囲であることに加え、更に、平均粒径0.1～2.5 μm の一次粒子が集合してなる平均粒径1.0～20 μm の一次粒子集合体であると、得られるリチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質として用いるときに、Liの脱挿入が速やかに行われるため好ましい。さらに、上記一次集合体は全体積の70%以上、好ましくは80%以上が粒径1～20 μm であると、均一な厚さの塗膜の形成が可能となるためより望ましい。また、前記原料の複合酸化物は、BET比表面積が0.1～2 m^2/g 、好ましくは0.2～1.5 m^2/g 、特に好ましくは0.3～1.0 m^2/g である。BET比表面積が該範囲内にあると、得られるリチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質として用いるときに、安全性が良好であるため好ましい。

【0027】上記物性を有する原料の前記①の複合酸化物又は②の複合酸化物は、如何なる製造方法により得られるものであってもよく、その一例を示せば、前記①の複合酸化物はリチウム化合物とコバルト化合物とを混合し焼成すればよい。また、前記②の複合酸化物はリチウム化合物、コバルト化合物及びV、Cu、Zr、Zn、Mg、Al又はFeから選ばれる1種又は2種以上の金属元素を含有する遷移金属化合物とを混合し焼成すればよい。

【0028】より具体的には、前記①の複合酸化物は、リチウム化合物及びコバルト化合物とを該化合物中のCo原子とLi原子のモル比(Li/Co)で、0.95～1.1、好ましくは0.98～1.05とし、ブレンダー等を用いて均一に混合し、次に、混合物を焼成する。焼成条件は、複合酸化物を製造可能な温度で行えばよく、焼成温度は600～1100℃、好ましくは800～1050℃で、焼成時間は、2～24時間とすることが好ましい。この原料のリチウム化合物とコバルト化合物は、これらの酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩又は有機酸塩を用いることができる。焼成の雰囲気は、例えば、大気中又は酸素雰囲気中又は不活性雰囲気中のい

ずれで行ってもよく、特に制限されるものではなく、また、これらの焼成は必要により何度でも行ってもよい。

【0029】一方、前記②の複合酸化物は、前記①の複合酸化物の製造方法において、リチウム化合物とコバルト化合物およびV、Cu、Zr、Zn、Mg、Al又はFeから選ばれる1種又は2種以上の遷移金属化合物とを、前記コバルト化合物中のCo原子に対する遷移金属化合物中のV、Cu、Zr、Zn、Mg、Al又はFeから選ばれる1種又は2種以上の金属原子(Me)のモル比(Me/Co)で0より大きく0.01以下となるようにリチウム化合物、コバルト化合物及び遷移金属化合物とを混合し、600～1100℃、好ましくは800～1050℃で、2～24時間焼成を行うことにより製造することができる。この②の複合酸化物の原料のV、Cu、Zr、Zn、Mg、Al又はFeから選ばれる1種又は2種以上の金属元素を含有する遷移金属化合物は、これらの金属元素の酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩又は有機酸塩を用いることができる。焼成の雰囲気は、例えば、大気中又は酸素雰囲気中又は不活性雰囲気中のいずれで行ってもよく、特に制限されるものではなく、また、これらの焼成は必要により何度でも行ってもよい。

【0030】焼成後は、適宜冷却し、必要に応じ粉碎して前記①の複合酸化物又は②の複合酸化物を得る。なお、前記①と②の複合酸化物の製造方法において必要に応じて行われる粉碎は、焼成して得られる複合酸化物がもろく結合したブロック状のものである場合等に適宜行うが、複合酸化物の粒子自体は上記特定の平均粒径、BET比表面積を有するものである。即ち、得られる前記①の複合酸化物又は②の複合酸化物は、平均粒子径が1.0～20 μm 、好ましくは1.0～15 μm 、さらに好ましくは2.0～10 μm であり、BET比表面積が0.1～2.0 m^2/g 、好ましくは0.2～1.5 m^2/g 、さらに好ましくは0.3～1.0 m^2/g である。

【0031】一方の原料のMg、Ti又はZrから選ばれる金属酸化物は、一般式； MgO 、 TiO_2 又は ZrO_2 から選ばれるものが好ましく、これらは1種又は2種以上で用いることができる。また、これらの金属酸化物は前記①の複合酸化物粒子又は前記②の複合酸化物粒子表面に均一且つ密着性よく付着させるため微細なものをを用いることが好ましく、レーザー回折法により求められる平均粒径が1 μm 以下である。この理由は、金属酸化物の平均粒径が1 μm を超えると、複合酸化物の粒子表面に金属酸化物が付着しにくく、また、単なるこれらの混合粉末となる傾向があり、一方、金属酸化物の粒径が0.005 μm 未満では、複合酸化物の粒子表面で付着した金属酸化物粒子が凝集し、複合酸化物の粒子表面と接触のない一次粒子は、返って不純物として作用する傾向があることから、金属酸化物の平均粒径は、好まし

くは 0.005~1 μ m、特に好ましくは 0.01~0.25 μ m のものを用いることが好ましい。

【0032】また、これらの原料の金属酸化物の配合量は、0.05~1重量%、好ましくは 0.1~0.5重量%であることが好ましい。この理由は、上記したとおり、金属酸化物の配合量が 0.05重量%未満では、複合酸化物の粒子表面に存在する金属酸化物の相対的な被覆面積が不足することから、これを正極活物質として用いたリチウム二次電池は好ましい負荷特性、サイクル特性又は安全性が得られない傾向があり、一方、1重量%を超えても、本発明にかかる上記効果も飽和するだけで、逆に重量当たりの放電容量が減少するため好ましくない。

【0033】次に、前記した原料の複合酸化物と金属酸化物とを所定量ブレンダー等により均一に混合し、該複合酸化物の粒子表面に微細な Mg、Ti 又は Zr から選ばれる少なくとも 1 種以上の金属酸化物を均一に付着させる。

【0034】第二工程は、前記第一工程で得られた金属酸化物を付着させた複合酸化物を加熱処理して目的とするリチウムコバルト系複合酸化物を得る工程である。

【0035】加熱処理する温度は、200~700℃、好ましくは 300~600℃である。この理由は、加熱処理温度が 200℃未満では、前記金属酸化物と複合酸化物との密着性が弱くなり、一方、700℃を超えると金属酸化物が複合酸化物の粒子内部まで固溶するため、これを正極活物質として用いたリチウム二次電池は好ましい負荷特性、サイクル特性又は安全性が得られないことから好ましくない。

【0036】第二工程終了後、必要に応じ粉碎、分級して本発明に係る前記①の複合酸化物の粒子表面又は②の複合酸化物の粒子表面に Mg、Ti 又は Zr から選ばれる少なくとも 1 種以上の金属酸化物を密着性よく付着させたリチウムコバルト系複合酸化物を得る。なお、粉碎は、リチウムコバルト系複合酸化物がもろくブロック状のものである場合等に適宜行う。

【0037】このようにして得られる本発明のリチウムコバルト系複合酸化物は、正極、負極、セパレータ、及びリチウム塩を含有する非水電解質からなるリチウム二次電池の正極活物質として好適に用いることができる。

【0038】本発明に係るリチウム二次電池正極活物質は、上記リチウムコバルト系複合酸化物が用いられる。正極活物質は、後述するリチウム二次電池の正極合剤、すなわち、正極活物質、導電剤、結着剤、及び必要に応じてフィラー等とからなる混合物の一原料である。本発明に係るリチウム二次電池正極活物質は、上記リチウムコバルト系複合酸化物で、上述したような好ましい粒度特性を有するものを用いることにより、他の原料と共に混合して正極合剤を調製する際に混練が容易であり、また、得られた正極合剤を正極集電体に塗布する際の塗工

性が容易になる。

【0039】本発明に係るリチウム二次電池は、上記リチウム二次電池正極活物質を用いるものであり、正極、負極、セパレータ、及びリチウム塩を含有する非水電解質からなる。正極は、例えば、正極集電体上に正極合剤を塗布乾燥等して形成されるものであり、正極合剤は正極活物質、導電剤、結着剤、及び必要により添加されるフィラー等からなる。本発明に係るリチウム二次電池は、正極に正極活物質である前記のリチウムコバルト系複合酸化物が均一に塗布されている。このため本発明に係るリチウム二次電池は、特に負荷特性、サイクル特性又は安全性の低下が生じ難い。

【0040】正極集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に制限されるものでないが、例えば、ステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀を表面処理させたもの等が挙げられる。これらの材料の表面を酸化して用いてもよく、表面処理により集電体表面に凹凸を付けて用いてもよい。また、集電体の形態としては、例えば、フォイル、フィルム、シート、ネット、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発砲体、繊維群、不織布の成形体などが挙げられる。集電体の厚さは特に制限されないが、1~500 μ m とすることが好ましい。

【0041】導電剤としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導材料であれば特に限定はない。例えば、天然黒鉛及び人工黒鉛等の黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維や金属繊維等の導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウム、ニッケル粉等の金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウィスカー類、酸化チタン等の導電性金属酸化物、或いはポリフェニレン誘導体等の導電性材料が挙げられ、天然黒鉛としては、例えば、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛及び土状黒鉛等が挙げられる。これらは、1 種又は 2 種以上組み合わせて用いることができる。導電剤の配合比率は、正極合剤中、1~50重量%、好ましくは 2~30重量%である。

【0042】結着剤としては、例えば、デンブン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー (EPDM)、スルホン化 EPDM、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロ

エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体またはその (Na⁺) イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸共重合体またはその (Na⁺) イオン架橋体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体またはその (Na⁺) イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体またはその (Na⁺) イオン架橋体、ポリエチレンオキシドなどの多糖類、熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有するポリマー等が挙げられ、これらは 1 種または 2 種以上組み合わせて用いることができる。なお、多糖類のようにリチウムと反応するような官能基を含む化合物を用いるときは、例えば、イソシアネート基のような化合物を添加してその官能基を失活させることが好ましい。結着剤の配合比率は、正極剤中、1～50 重量%、好ましくは 5～15 重量%である。

【0043】フィラーは正極剤において正極の体積膨張等を抑制するものであり、必要により添加される。フィラーとしては、構成された電池において化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができるが、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素等の繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、正極剤中、0～30 重量%が好ましい。

【0044】負極は、負極集電体上に負極材料を塗布乾燥等して形成される。負極集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に制限されるものでないが、例えば、ステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、焼成炭素、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀を表面処理させたもの、及び、アルミニウム-カドミウム合金等が挙げられる。また、これらの材料の表面を酸化して用いてもよく、表面処理により集電体表面に凹凸を付けて用いてもよい。また、集電体の形態としては、例えば、フォイル、フィルム、シート、ネット、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群、不織布の成形体などが挙げられる。集電体の厚さは特に制限されないが、1～500 μm とすることが好ましい。

【0045】負極材料としては、特に制限されるものではないが、例えば、炭素質材料、金属複合酸化物、リチウム金属、リチウム合金、ケイ素系合金、錫系合金、金

属酸化物、導電性高分子、カルコゲン化合物、Li-C-O-Ni 系材料等が挙げられる。炭素質材料としては、例えば、難黒鉛化炭素材料、黒鉛系炭素材料等が挙げられる。金属複合酸化物としては、例えば、 $\text{Sn}_p\text{M}'_1 - p\text{M}'_2\text{qOr}$ (式中、M' は Mn、Fe、Pb 及び Ge から選ばれる 1 種以上の元素を示し、M'² は Al、B、P、Si、周期律表第 1 族、第 2 族、第 3 族及びハロゲン元素から選ばれる 1 種以上の元素を示し、 $0 < p \leq 1$ 、 $1 \leq q \leq 3$ 、 $1 \leq r \leq 8$ を示す。)、 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)、 Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$) 等の化合物が挙げられる。金属酸化物としては、GeO、GeO₂、SnO、SnO₂、PbO、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₃O₄、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Sb₂O₅、Bi₂O₃、Bi₂O₄、Bi₂O₅ 等が挙げられる。導電性高分子としては、ポリアセチレン、ポリ-p-フニレン等が挙げられる。

【0046】セパレータとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持った絶縁性の薄膜が用いられる。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維あるいはポリエチレンなどからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレーターの孔径としては、一般的に電池用として有用な範囲であればよく、例えば、0.01～10 μm である。セパレーターの厚みとしては、一般的な電池用の範囲であればよく、例えば 5～300 μm である。なお、後述する電解質としてポリマーなどの固体電解質が用いられる場合には、固体電解質がセパレーターを兼ねるようなものであってもよい。

【0047】リチウム塩を含有する非水電解質は、非水電解質とリチウム塩とからなるものである。非水電解質としては、非水電解液、有機固体電解質、無機固体電解質が用いられる。非水電解液としては、例えば、N-メチル-2-ピロリジノン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロキシフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、ジエチルエーテル、1,3-プロパンサルトン、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の非プロトン性有機溶媒の 1 種または 2 種以上を混合した溶媒が挙げられる。

【0048】有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオキシド誘導体又はこれ

を含むポリマー、ポリプロピレンオキサイド誘導体又はこれを含むポリマー、リン酸エステルポリマー、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン等のイオン性解離基を含むポリマー、イオン性解離基を含むポリマーと上記非水電解液の混合物等が挙げられる。

【0049】無機固体電解質としては、Liの窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩等を用いることができ、例えば、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI}$ 、 LiOH 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、硫化リン化合物等が挙げられる。

【0050】リチウム塩としては、上記非水電解質に溶解するものが用いられ、例えば、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、四フェニルホウ酸リチウム、イミド類等の1種または2種以上を混合した塩が挙げられる。

【0051】また、非水電解質には、放電、充電特性、難燃性を改良する目的で、以下に示す化合物を添加することができる。例えば、ピリジン、トリエチルホスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、 n -グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、 N -置換オキサゾリジノンと N 、 N -置換イミダゾリジン、エチレングリコールジアルキルエーテル、アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、三塩化アルミニウム、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホンアミド、トリアルキルホスフィン、モルフォリン、カルボニル基を持つアリアル化合物、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルフォリン、二環性の三級アミン、オイル、ホスホニウム塩及び三級スルホニウム塩、ホス*

*ファゼン、炭酸エステル等が挙げられる。また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化エチレンを電解液に含ませることができ。また、高温保存に適性を持たせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。

【0052】本発明に係るリチウム二次電池は、電池性能、特に負荷特性、サイクル特性の優れたリチウム二次電池となる。電池の形状はボタン、シート、シリンダー、角、コイン型等いずれの形状であってもよい。

【0053】従来の LiCoO_2 を用いたリチウム二次電池は、充放電の際、 LiCoO_2 表面で電解液が分解したり、被膜が生成することが知られており、この結果サイクル特性、負荷特性及び安全性が低くなると言われている。これに対して、本発明のリチウムコバルト系複合酸化物は、前記①の複合酸化物又は前記②の複合酸化物の粒子表面を Mg 、 Ti 又は Zr から選ばれる少なくとも1種以上の金属酸化物を密着性よく付着せしめることにより、該複合酸化物結晶の表面を安定化し、接触する電解液の分解を抑制するとともに、表面被膜の生成を抑さえ、また、複合酸化物の粒子表面が適度に露出しているので該複合酸化物結晶の表面からの Li の脱挿入をよりスムーズにする。このため、本発明のリチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム二次電池は、電池性能、特に負荷特性、サイクル特性及び安全性が優れたものとなると考えられる。

【0054】本発明に係るリチウム二次電池の用途は、特に限定されないが、例えば、ノートパソコン、ラップトップパソコン、ポケットワープロ、携帯電話、コードレス子機、ポータブルCDプレーヤー、ラジオ、液晶テレビ、バックアップ電源、電気シェーバー、メモリーカード、ビデオムービー等の電子機器、自動車、電動車両、ゲーム機器等の民生用電子機器が挙げられる。

【0055】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0056】本発明の実施例で用いた原料の金属酸化物の諸物性を表1に示した。

【表1】

表 1

	金属酸化物の種類	平均粒径 (μm)
金属酸化物試料1	MgO	0.06
金属酸化物試料2	ZrO_2	0.25
金属酸化物試料3	TiO_2	0.10
金属酸化物試料4	ZnO	0.50

注) MgO; 宇部マテリアルズ社製、ZrO₂; 第一稀
元素化学工業社製、TiO₂; 昭和タイタニウム社製、
ZnO; 正同化学社製

【0057】<コバルト酸リチウムの調製>Co₃O₄

、(平均粒径2μm)40gとLi₂CO₃(平均粒径7μm)

表 2

	平均粒径 (μm)	BET比表面積 (m ² /g)
LiCoO ₂	10	0.27

【0058】実施例1～2及び比較例1～2

<第一工程>前記で調製したLiCoO₂に、表3に示した量の金属酸化物試料1(MgO)を0.2重量%となるよう加え、家庭用ミキサーを用いて60秒間十分混合することによりLiCoO₂粒子表面にMgOを付着させた。また、第一工程後のBET比表面積を測定し、その結果を表3に示した。

※

表 3

	反応条件		リチウムコバルト系複合酸化物の物性	
	加熱処理温度 (℃)	MgO添加量(重量%)	第一工程後 BET比表面積 (m ² /g)	第二工程後 BET比表面積 (m ² /g)
実施例1	300	0.2	0.36	0.31
実施例2	600	0.2	0.36	0.29
比較例1	100	0.2	0.36	0.36
比較例2	900	0.2	0.36	0.27

【0059】表3の結果より、第一工程後と第二工程後の実施例1、実施例2と比較例1のリチウムコバルト系複合酸化物のBET比表面積を比較すると、実施例1、2の方が第二工程後のBET比表面積(m²/g)の減少率大きい。このことから、比較例1のものと比べてMgOが複合酸化物の粒子表面に密着性よく付着していることが分かる。また、比較例2の900℃で処理したものは、実施例1～2のリチウムコバルト系複合酸化物と比べ、この比表面積の減少率大きい。これはMgOが一部LiCoO₂の粒子内部まで固溶したためと考えられる。また、実施例1で得られたリチウムコバルト系複合酸化物の電子顕微鏡写真を図1に、更にそれを拡大

*μm)19gを秤量し、乾式で十分に混合した後1000℃で5時間焼成した。該焼成物を粉砕、分級してLiCoO₂を得た。このものの諸物性を表2に示した。

【表2】

※<第二工程>次に、第一工程で得られたMgOを付着させたLiCoO₂を4つに分けて表3に示す温度にて各試料を5時間加熱処理し、分級して各種のリチウムコバルト系複合酸化物を得た。また、得られたリチウムコバルト系複合酸化物の諸物性を表3に示した。

【表3】

したものを図2に示す。

【0060】実施例3～4及び比較例3

<第一工程>前記で調製したLiCoO₂に、表4に示した金属酸化物とを0.2重量%となるように家庭用ミキサーを用いて60秒間十分に混合することによりLiCoO₂粒子表面に金属酸化物を付着させた。

<第二工程>次に、第一工程で得られた各種の金属酸化物を付着させた複合酸化物を表4に示す温度にて5時間加熱処理し、分級して各種のリチウムコバルト系複合酸化物を得た。また、得られたリチウムコバルト系複合酸化物の諸物性を表4に示した。

【表4】

表 4

	反応条件		リチウムコバルト系複合酸化物の物性		
	加熱処理 温度 (°C)	金属酸化物		第一工程後の BET比表面積 (m ² /g)	第二工程後の BET比表面積 (m ² /g)
		種類	配合量 (重量%)		
実施例 3	300	試料2	0.2	0.35	0.32
実施例 4	300	試料3	0.2	0.36	0.32
比較例 3	300	試料4	0.2	0.35	0.32

【0061】実施例5

<V置換複合酸化物の調製> Co₃O₄ (平均粒径2 μm) 40 gとLiCO₃ (平均粒径7 μm) 19.5 g及びV₂O₅ (平均粒径8 μm) 0.05 gを秤量し、乾式*20 【表5】

*で十分に混合した後1000℃で5時間焼成した。該焼成物を粉碎、分級してLiCo_{0.999}V_{0.001}O₂を得た。このものの諸物性を表5に示した。

表 5

	平均粒径 (μm)	BET比表面積 (m ² /g)
LiCo _{0.999} V _{0.001} O ₂	10	0.30

<第一工程>前記で調製したV置換複合酸化物に、金属酸化物を0.2重量%となるように家庭用ミキサーを用いて60秒間十分に混合することによりV置換複合酸化物の粒子表面に金属酸化物を付着させた。また、第一工程後のBET比表面積を測定し、その結果を表10に示した。

<第二工程>次に、第一工程で得られた金属酸化物を付着させた複合酸化物を300℃で5時間加熱処理し、分級してリチウムコバルト系複合酸化物を得た。また、得られたリチウムコバルト系複合酸化物の主物性を表10※

※に示した。

【0062】実施例6

<Cu置換複合酸化物の調製> Co₃O₄ (平均粒径2 μm) 40 gとLi₂CO₃ (平均粒径7 μm) 19.5 g及びCuCO₃ (平均粒径7 μm) 0.06 gを秤量し、乾式で十分に混合した後1000℃で5時間焼成した。該焼成物を粉碎、分級してLiCo_{0.999}Cu_{0.001}O₂を得た。このものの諸物性を表6に示した。

【表6】

表 6

	平均粒径 (μm)	BET比表面積 (m ² /g)
LiCo _{0.999} Cu _{0.001} O ₂	10	0.29

<第一工程>前記で調製したCu置換複合酸化物に、金属酸化物を0.2重量%となるように家庭用ミキサーを用いて60秒間十分に混合することによりCu置換複合酸化物の粒子表面に金属酸化物を付着させた。また、第一工程後のBET比表面積を測定し、その結果を表10に示した。

<第二工程>次に、第一工程で得られた金属酸化物を付着させた複合酸化物を300℃で5時間加熱処理し、分

級してリチウムコバルト系複合酸化物を得た。また、得られたリチウムコバルト系複合酸化物の諸物性を表10に示した。

【0063】実施例7

<Fe置換複合酸化物の調製> Co₃O₄ (平均粒径2 μm) 40 gとLi₂CO₃ (平均粒径7 μm) 19.5 g及びFe₂O₃ (平均粒径5 μm) 0.04 gを秤量し、乾式で十分に混合した後1000℃で5時間焼成した。

該焼成物を粉碎、分級して $\text{LiCo}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{O}_2$ * 【表 7】
を得た。このものの諸物性を表 7 に示した。

*
表 7

	平均粒径 (μm)	BET 比表面積 (m^2/g)
$\text{LiCo}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{O}_2$	10	0.30

<第一工程>前記で調製した Fe 置換複合酸化物に、金属酸化物を 0.2 重量% となるように家庭用ミキサーを用いて 60 秒間十分に混合することにより Fe 置換複合酸化物の粒子表面に金属酸化物を付着させた。また、第一工程後の BET 比表面積を測定し、その結果を表 10 に示した。

<第二工程>次に、第一工程で得られた金属酸化物を付着させた複合酸化物を 300°C にて 5 時間加熱処理し、分級してリチウムコバルト系複合酸化物を得た。また、得られたリチウムコバルト系複合酸化物の諸物性を表 1 ※

※ 0 に示した。

10 【0064】実施例 8

<Zn 置換複合酸化物の調製> Co_3O_4 (平均粒径 $2\mu\text{m}$) 40g と Li_2CO_3 (平均粒径 $7\mu\text{m}$) 19.5g 及び ZnO (平均粒径 $5\mu\text{m}$) 0.04g を秤量し、乾式で十分に混合した後 1000°C で 5 時間焼成した。該焼成物を粉碎、分級して $\text{LiCo}_{0.999}\text{Zn}_{0.001}\text{O}_2$ を得た。このものの諸物性を表 8 に示した。

【表 8】

表 8

	平均粒径 (μm)	BET 比表面積 (m^2/g)
$\text{LiCo}_{0.999}\text{Zn}_{0.001}\text{O}_2$	10	0.30

<第一工程>前記で調製した Zn 置換複合酸化物に、金属酸化物を 0.2 重量% となるように家庭用ミキサーを用いて 60 秒間十分に混合することにより Zn 置換複合酸化物の粒子表面に金属酸化物を付着させた。また、第一工程後の BET 比表面積を測定し、その結果を表 10 に示した。

<第二工程>次に、第一工程で得られた金属酸化物を付着させた複合酸化物を 300°C にて 5 時間加熱処理し、分級してリチウムコバルト系複合酸化物を得た。また、得られたリチウムコバルト系複合酸化物の諸物性を表 1 ★

★ 0 に示した。

【0065】実施例 9

<Zr 置換複合酸化物の調製> Co_3O_4 (平均粒径 $2\mu\text{m}$) 40g と Li_2CO_3 (平均粒径 $7\mu\text{m}$) 19.5g 及び ZrO_2 (平均粒径 $1\mu\text{m}$) 0.06g を秤量し、乾式で十分に混合した後 1000°C で 5 時間焼成した。該焼成物を粉碎、分級して $\text{LiCo}_{0.999}\text{Zr}_{0.001}\text{O}_2$ を得た。このものの諸物性を表 9 に示した。

【表 9】

表 9

	平均粒径 (μm)	BET 比表面積 (m^2/g)
$\text{LiCo}_{0.999}\text{Zr}_{0.001}\text{O}_2$	10	0.31

<第一工程>前記で調製した Zr 置換複合酸化物に、金属酸化物を 0.2 重量% となるように家庭用ミキサーを用いて 60 秒間十分に混合することにより Zr 置換複合酸化物の粒子表面に金属酸化物を付着させた。また、第一工程後の BET 比表面積を測定し、その結果を表 10 に示した。

<第二工程>次に、第一工程で得られた金属酸化物を付着させた複合酸化物を 300°C にて 5 時間加熱処理し、分級してリチウムコバルト系複合酸化物を得た。また、得られたリチウムコバルト系複合酸化物の諸物性を表 10 に示した。

【表 10】

表 10

	金属化合物		リチウムコバルト系複合酸化物の物性	
	種類	配合量 (重量%)	第一工程後の BET比表面積 (m^2/g)	第二工程後の BET比表面積 (m^2/g)
実施例 5	試料1	0.2	0.39	0.34
実施例 6	試料1	0.2	0.38	0.33
実施例 7	試料1	0.2	0.39	0.34
実施例 8	試料1	0.2	0.39	0.34
実施例 9	試料1	0.2	0.40	0.35

【0066】＜電池性能試験＞

(I) リチウム二次電池の作製；上記のように製造した実施例1～9、比較例1～3で得られたリチウムコバルト系複合酸化物及び実施例1で用いた LiCoO_2 （比較例4）91重量%、黒鉛粉末6重量%、ポリフッ化ビニリデン3重量%を混合して正極剤とし、これをN-メチル-2-ピロリジノンに分散させて混練ペーストを調製した。該混練ペーストをアルミ箔に塗布したのち乾燥、プレスして直径15mmの円盤に打ち抜いて正極板を得た。この正極板を用いて、セパレーター、負極、正極、集電板、取り付け金具、外部端子、電解液等の各部材を使用してリチウム二次電池を製作した。このうち、負極は金属リチウム箔を用い、電解液にはエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートの1：1混練液1リットルに LiPF_6 1モルを溶解したものを使用した。

【0067】(1) 電池の性能評価

$$\text{容量維持率 (\%)} = \frac{\text{20サイクル目の放電容量}}{\text{1サイクル目の放電容量}} \times 100 \quad (1)$$

【数2】

$$\text{エネルギー維持率 (\%)} = \frac{\text{20サイクル目のエネルギー密度}}{\text{1サイクル目のエネルギー密度}} \times 100 \quad (2)$$

【0068】・負荷特性の評価

まず、正極に対して定電流電圧 (CCCV) 充電により0.5Cで5時間かけて、4.3Vまで充電した後、放電レート0.2C、0.5C、1.0Cで2.7Vまで放電させる充放電を行い、これらの操作を1サイクルとして1サイクル毎に放電容量とエネルギー密度を測定した。このサイクルを3サイクル繰り返し、3サイクル目

* 作製したリチウム二次電池を室温で作動させ、下記の電池性能を評価した。

・容量維持率、エネルギー維持率の測定

室温にて正極に対して定電流電圧 (CCCV) 0.5Cで4.3Vまで充電した後、0.2Cで2.7Vまで放電させる充放電を1サイクルとして、放電容量およびエネルギー密度を測定した。次いで、上記放電容量及びエネルギー密度の測定における充放電を20サイクル行い、下記式(1)により容量維持率を算出し、また、下記式(2)によりエネルギー維持率を算出した。その結果を表11及び表12に示す。また、実施例1、実施例3、実施例4、比較例1、比較例3及び比較例4で調製したリチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム二次電池のこの条件下での放電特性を図3～8にそれぞれ示した。

【数1】

の放電容量とエネルギー密度を求めた。その結果を表11及び表12に示す。また、実施例1、実施例3、実施例4、比較例1、比較例3及び比較例4で調製したリチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム二次電池について上記操作を放電レート0.2Cでも同様に行い、0.2C、0.5C、1Cでの放電特性図を図9～図14にそれぞれ示した。なお、エネルギ

一密度の値が高い方が、高負荷放電時でもより多くのエネルギーを利用でき、同じ放電容量の場合にはより高電圧での放電が可能である事を示し、即ち、負荷特性が優*

＊れていることを示す。

【表11】

表 11

	初期放電容量 (mAh/g)	20分後の 放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)	初期Li ⁺ - 密度 (mWh/g)	20分後の Li ⁺ -密度 (mWh/g)	Li ⁺ -維持率 (%)	1Cの 放電容量 (mAh/g)	1Cの Li ⁺ -密度 (mWh/g)
実施例 1	159.9	153.2	95.8	631.5	595.6	94.3	154.6	590.8
実施例 2	159.4	152.5	95.7	628.9	593.0	94.3	151.5	579.8
実施例 3	159.2	151.6	95.2	628.3	583.6	92.9	148.0	542.2
実施例 4	159.4	152.7	95.8	629.6	593.0	94.2	147.1	561.0
実施例 5	160.8	154.7	96.2	637.2	609.2	95.6	155.2	597.1
実施例 6	160.3	154.0	96.1	635.9	609.2	95.8	156.3	602.2
実施例 7	160.5	155.0	96.6	636.6	613.0	96.3	154.8	596.6
実施例 8	161.1	155.9	96.8	639.0	614.1	96.1	155.0	594.6
実施例 9	160.1	153.7	96.0	633.2	601.5	95.0	155.8	600.8

【表12】

表 12

	初期放電容量 (mAh/g)	20分後の 放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)	初期Li ⁺ - 密度 (mWh/g)	20分後の Li ⁺ -密度 (mWh/g)	Li ⁺ -維持率 (%)	1Cの 放電容量 (mAh/g)	1Cの Li ⁺ -密度 (mWh/g)
比較例 1	158.6	150.4	94.8	623.5	566.1	90.8	145.1	532.1
比較例 2	158.8	149.7	94.3	621.2	558.7	89.9	144.6	520.2
比較例 3	158.5	147.7	93.2	623.1	542.1	87.0	145.2	514.4
比較例 4	158.7	147.3	92.8	624.1	541.6	86.8	145.7	513.7

表11及び表12の結果より、本発明のリチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム二次電池は比較例のものを正極活物質として用いたものと比べ、容量維持率が高く、負荷特性が優れていることが分かる。更に、図2～図13の結果より、比較例4のものを正極活物質として用いたものと比べ、放電カーブ末期にはっきりとした肩が見られ、放電の最後まで高電圧を維持していることが分かる。

【0069】・安全性の評価

奥石、喜多、和田（平成13年11月21日～23日開催 第42回 電池討論会 講演要旨集、462～463頁）、太田、大岩、石垣ら（平成13年11月21日～23日開催第42回 電池討論会 講演要旨集、470～471頁）及び特開2002-158008号公報の電池の熱安定性評価法に基づいて、実施例2および比較例4で調製したリチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム二次電池を室温で正極に対して、定電流電圧（CC

CV）充電により0.5Cで5時間かけて、4.3Vまで充電した後、アルゴン雰囲気下でリチウム二次電池を分解し、リチウムを引き抜き、デインターカレーションした正極活物質を含有する正極板を取り出した。次いで、この取り出した正極板から正極活物質を各5.0mg削り取り、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートの1:1混練液1リットルにLiPF₆ 1モルを溶解した液5.0mlと一緒に示差走査熱量測定（DSC）用密閉式セル（SUSセル）に封入し、昇温速度2℃/minにて示差走査熱量測定装置（SHIエポリードサービス社製、形式DSC6200）にて示差熱量変化を測定した。その示差熱量変化の結果を図15に示す。この図15の縦軸の熱量は、測定した正極活物質の重さで割った値を用いた。なお、図15において発熱ピークの高さが最大になった時の温度が高く、また、発熱開始からの発熱量の勾配が緩やかな方が、熱安定性、即ち電池安全性が優れていることを示す。図15の結果より、Li

CoO_2 (比較例 4) は、発熱ピークの高さが最大になった時の温度が 19.6°C であるのに対して、本発明のリチウムコバルト系複合酸化物 (実施例 2) では、発熱ピークの高さが最大になった時の温度が 23.5°C で、また、 LiCoO_2 (比較例 4) のものと比べて、本発明のリチウムコバルト系複合酸化物は、発熱開始温度から発熱ピークの高さが最大となる時の温度までの発熱量の勾配が緩やかであることから電池の安全性に優れることが分かる。

【0070】

【発明の効果】 上記したとおり、本発明のリチウムコバルト系複合酸化物は、一般式 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_2$ (Me は、V、Cu、Zr、Zn、Mg、Al 又は Fe から選ばれる 1 種又は 2 種以上の金属元素を表す。x は、 $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、y は $0 \leq y \leq 0.01$ 、a は $-0.1 \leq a \leq 0.1$ の値をとる。) で表される複合酸化物の粒子表面に Mg、Ti 又は Zr から選ばれる少なくとも 1 種以上の金属酸化物を密着性よく付着させたリチウムコバルト系複合酸化物であり、このリチウムコバルト系複合酸化物をリチウム二次電池の正極活物質として用いたときに、特に負荷特性、サイクル特性及び安全性が優れたリチウム二次電池となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 1 で得られたリチウムコバルト系複合酸化物の粒子表面の状態を示す電子顕微鏡写真。

【図 2】 実施例 1 で得られたリチウムコバルト系複合酸化物の粒子表面の状態を示す電子顕微鏡写真。

【図 3】 実施例 1 で得られたリチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池のサイクル特性を示す図。

【図 4】 実施例 3 で得られたリチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池のサイクル特性を示す図。

*

* 【図 5】 実施例 4 で得られたリチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池のサイクル特性を示す図。

【図 6】 比較例 1 で得られたリチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池ののサイクル特性を示す図。

【図 7】 比較例 3 で得られたリチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池ののサイクル特性を示す図。

10 【図 8】 比較例 4 の LiCoO_2 を正極活物質とするリチウム二次電池のサイクル特性を示す図。

【図 9】 実施例 1 で得られたリチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池の 0.2C 、 0.5C 、 1C での負荷特性を示す図。

【図 10】 実施例 3 で得られたリチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池の 0.2C 、 0.5C 、 1C での負荷特性を示す図。

20 【図 11】 実施例 4 で得られたリチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池の 0.2C 、 0.5C 、 1C での負荷特性を示す図。

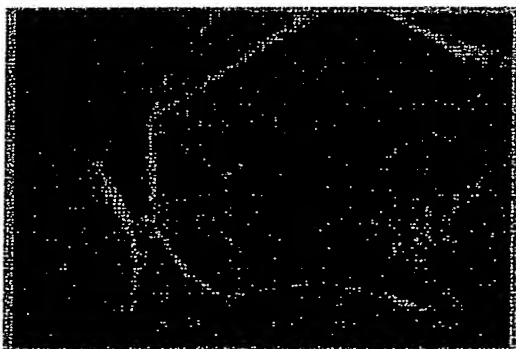
【図 12】 比較例 1 で得られたリチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池の 0.2C 、 0.5C 、 1C での負荷特性を示す図。

【図 13】 比較例 3 で得られたリチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池の 0.2C 、 0.5C 、 1C での負荷特性を示す図。

【図 14】 比較例 4 の LiCoO_2 を正極活物質とするリチウム二次電池の 0.2C 、 0.5C 、 1C での負荷特性を示す図。

30 【図 15】 実施例 2 及び比較例 4 で得られたリチウムコバルト系複合酸化物からリチウムを引き抜き、デインターカレーションした正極活物質の示差熱量変化を示す図。

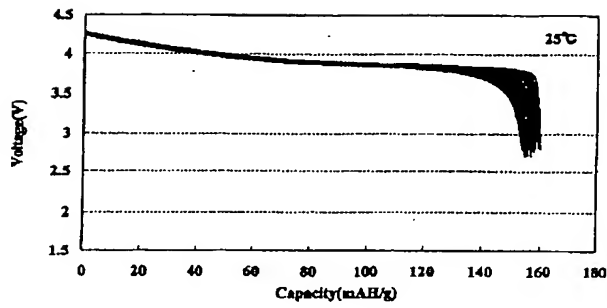
【図 1】



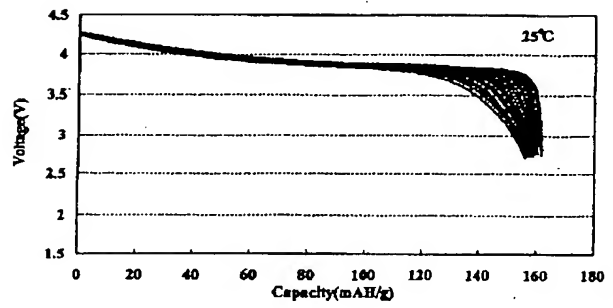
【図 2】



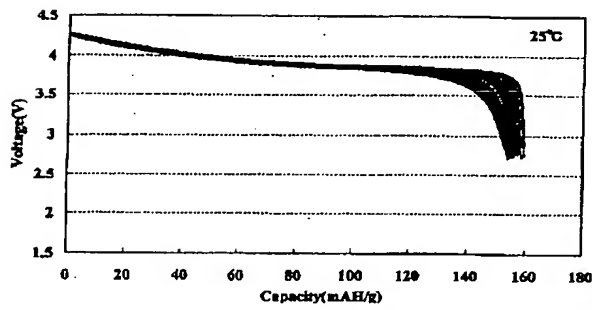
【図3】



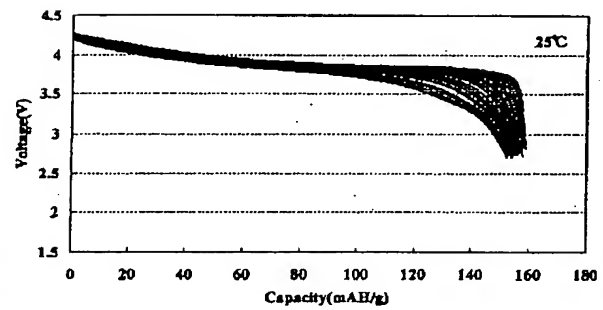
【図4】



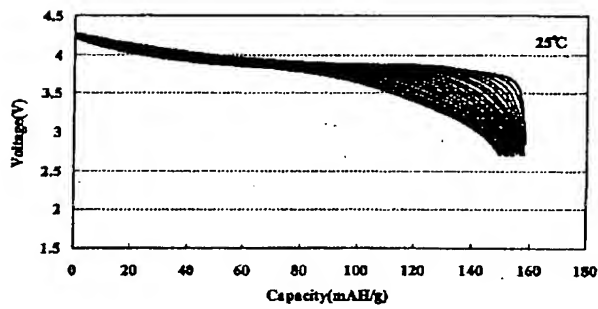
【図5】



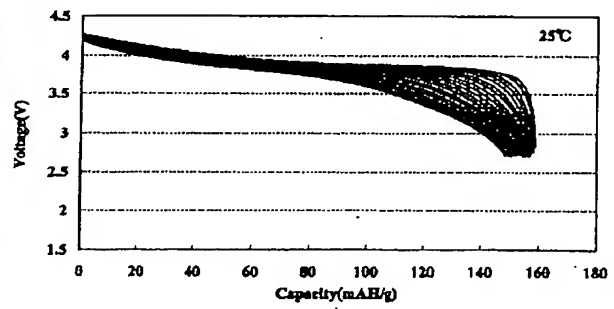
【図6】



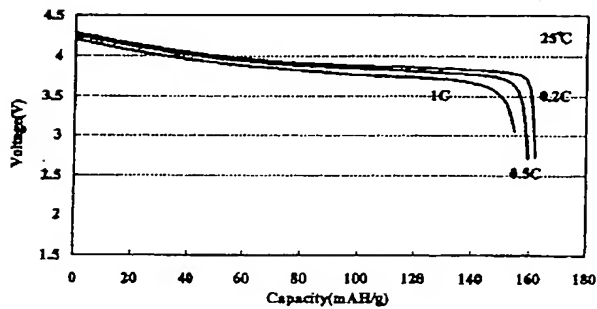
【図7】



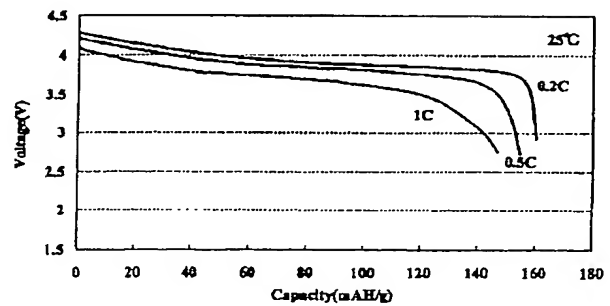
【図8】



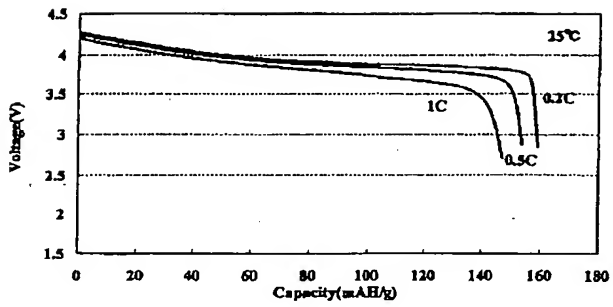
【図9】



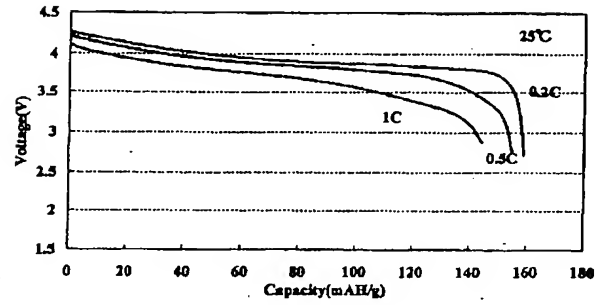
【図10】



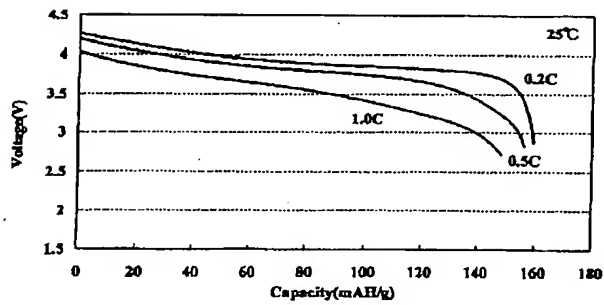
【図11】



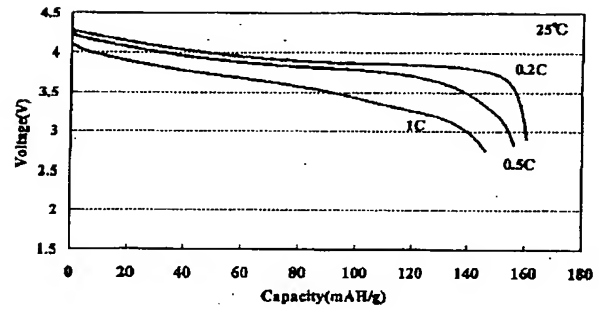
【図12】



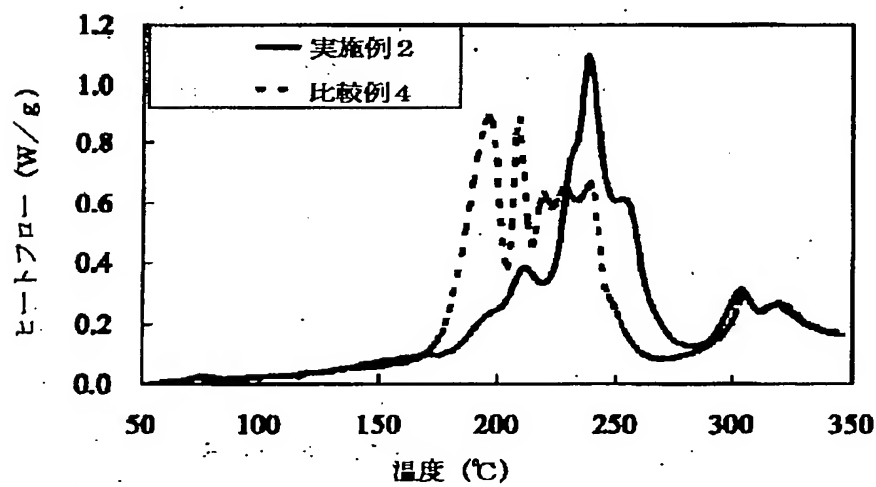
【図13】



【図14】



【図15】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AB04 AB06 AC06
AD03 AD06 AE05
5H029 AJ02 AJ05 AJ12 AK03 AL02
AL03 AL04 AL06 AL07 AL11
AL12 AL16 AM02 AM03 AM04
AM05 AM07 AM16 CJ02 CJ08
CJ22 DJ16 EJ04 EJ12 HJ01
HJ02 HJ05 HJ07 HJ14
5H050 AA02 AA07 AA15 BA16 BA17
CA07 CA08 CA09 CB02 CB03
CB05 CB07 CB08 CB11 CB12
CB20 CB22 EA09 EA24 FA17
GA02 GA10 GA22 HA01 HA02
HA05 HA07 HA14